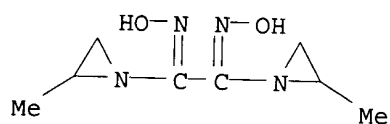
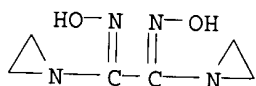


RN 82552-70-3 CAPLUS
CN Aziridine, 1,1'-[1,2-bis(hydroxyimino)-1,2-ethanediyl]bis[2-methyl- (9CI)
(CA INDEX NAME)



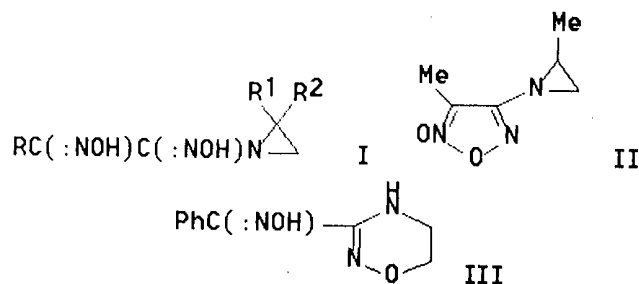
IT 82552-65-6P
RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
(prepn. of)
RN 82552-65-6 CAPLUS
CN Aziridine, 1,1'-[1,2-bis(hydroxyimino)-1,2-ethanediyl]bis- (9CI) (CA
INDEX NAME)



NO 7/10

L4 ANSWER 10 OF 17 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
ACCESSION NUMBER: 1982:472197 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 97:72197
TITLE: Synthesis and study of aziridino dioximes
AUTHOR(S): Eremeev, A. M.; Piskunova, I. P.; Andrianov, U. G.;
Liepins, E.
CORPORATE SOURCE: Inst. Org. Sint., Riga, 226006, USSR
SOURCE: Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii (1982), (4),
488-94
CODEN: KGSSAH; ISSN: 0453-8234
DOCUMENT TYPE: Journal
LANGUAGE: Russian
OTHER SOURCE(S): CASREACT 97: 2197
GI

454691



Andrea D. Small, Esq.
Patent Examiner
Art Unit 1626
Technology Center 1600
TEL: (703) 305-0811
FAX: (703) 746-4984

D 1910100
Wong # input
re-order 7/11 CAS

Synthesis and study of aziridinodioximes

ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, 1982, № 4, с. 488—494

УДК 547.442.2'717'793.2.07

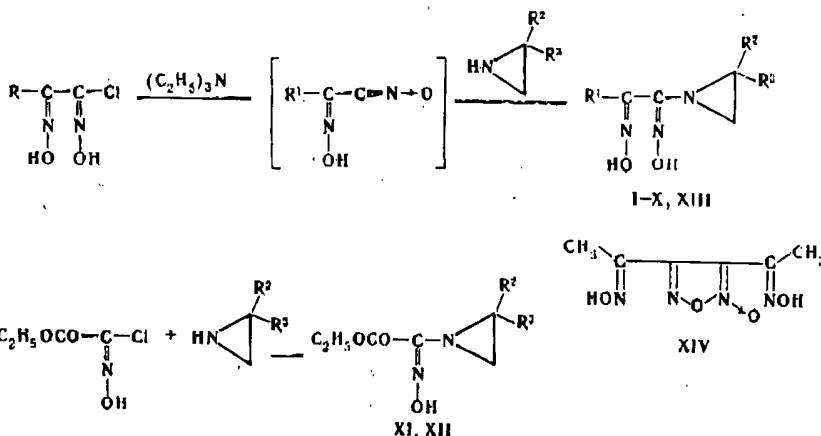
А. В. Еремеев, И. П. Пискунова, В. Г. Андрианов, Э. Э. Лиепиньш

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЗИРИДИНОДИОКСИМОВ

Исследованы реакции хлорглиоксимо с замещенными азиридинами. В случае донорных заместителей в азиридине реакция проходит с образованием *анти*-азиридинодиоксимо, при наличии электроакцепторных заместителей наблюдается также и образование фуросаноглиоксимо. При окислении азиридинодиоксимо получены азиридинофуросаны. Барьер инверсии атома азота в азиридинофуросанах составляет 12,0 ккал/моль. Исследована реакция расширения азиридинового цикла азиридинодиоксимо, ведущая к образованию 1,2,4-оксадиазино.

В соответствии с литературными данными реакция галогенглиоксимо с аминами приводит к продуктам реакции замещения — аминоглиоксима, а также к нитрилоксидам, превращающимся в гетероциклические системы [1, 2]. В случае аммиака образующиеся аминоглиоксими имеют *анти*-конфигурацию, в то время как амины в реакции с галогенглиоксимами дают *амфи*-аминоглиоксими.

С целью изучения конфигурации азиридиноглиоксимо и их дальнейших превращений нами изучено взаимодействие хлорглиоксимо и хлорангидрида этоксикарбонилформгидроксимоновой кислоты с азиридинами. Установлено, что в зависимости от характера заместителей азиридинового цикла реакция идет в различных направлениях.



R = Cl, H, CH₃, C₆H₅, COOC₂H₅; R¹ = H, CH₃, C₆H₅, COOC₂H₅; I R¹ = R² = R³ = H; II R¹ = CH₃, R² = R³ = H; III R¹ = C₆H₅, R² = R³ = H; IV R¹ = азиридино, R² = R³ = H; V R¹ = R² = H, R³ = CONH₂; VI R¹ = CH₃, R² = H, R³ = CONH₂; VII R¹ = C₆H₅, R² = H, R³ = CONH₂; VIII R¹ = R² = CH₃, R³ = H; IX R¹ = 2-метилазиридино, R² = H, R³ = CH₃; X R¹ = C₆H₅, R² = R³ = CH₃; XI R¹ = COOC₂H₅, R² = CONH₂, R³ = H; XII R¹ = COOC₂H₅, R² = R³ = H; XIII R¹ = CH₃, R² = H, R³ = CONH₂

С 2-алкилзамещенными и незамещенным азиридинами образуются азиридинодиоксими I—X, XIII (табл. 1, 2), в то время как с азиридинами, содержащими электроакцепторные группы, в которых атом азота имеет пониженную нуклеофильность, наблюдалась конкурентная реакция димеризации промежуточного нитрилоксида в диоксим 3,4-диацетилфуросана (XIV). В частности в реакции метилхлорглиоксима с изопропиловым эфиром и амидом 2-азиридинкарбоновой кислоты образуются

- ⑤ Eremeev, A.V.
⑥ Piskunova, I.P.
⑦ Andrianov, V.G.
⑧ Liepins, E.

- ⑨ Inst. Org. Sint.
⑩ Riga
⑪ SU
⑫ 226 006

азиридинодиоксими наряду с диоксимом XIV в соотношении 2:1. При реакции дихлорглюксима с этими же азиридинами азиридинодиоксими вообще не образовывались, а были выделены исходные азиридины и продукты полимеризации нитрилоксидов. В случае реакции монохлорглюксима с 2-замещенным и незамещенным азиридинами наблюдалось образование только азиридиноглиоксимов XI, XII (табл. 1, 2).

спиньш

иов

ами.
разо-
с за-
При
2 ин-
Ис-
имов,

нглиоксн-
иминогли-
оцикличе-
лиоксими
галоген-

дальней-
ов и хлор-
идинами.
азиридино-

Таблица 1

Спектральные характеристики соединений I—XIII

Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д.		ИК спектр, ν , см^{-1}				
	азиридин	—ОН	C=N	СН (азиридина)	С=О	азиридин	NH ₂
I	2,12	10,85; 11,47	1630	3020	—	1230	—
II	2,09	10,89; 11,62	1620	3070	—	1230	—
III	2,18	10,65; 11,36	1625	3060	—	1230	—
IV	2,09	10,46; —	1630	3070	—	1230	—
V	2,08	10,73; 11,35	1630	3070	1680	1230	3210
VI	2,32 (CH ₂) 2,77 (CH)	10,55; 11,17	1630	3060	1680	1230	3180
VII	2,19 (CH ₂) 2,63 (CH)	9,50; 10,04	1640	3030	1680	1230	3280
VIII	2,18 (CH) 1,94 (CH ₂)	10,49; 11,22	1630	3050	—	1230	—
IX	1,85 (CH ₂) 2,16 (CH)	10,22; —	1629	3080	—	1230	—
X	2,24	9,22; 9,30	1610	3080	—	1230	—
XI	2,27 (CH ₂) 2,87 (CH)	11,16; —	1630	3060	1730 1679	1230	3210
XII	2,11	11,18; —	1630	3060	1730	1230	—
XIII	2,12	11,33; 10,71	1600	3050	1730	1230	—

Таблица 2

Характеристики соединений I—XXIII

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N		C	H	N	
I	45	37,1	5,4	30,3	C ₄ H ₇ N ₃ O ₂	37,2	5,4	30,5	40
II	152—154	43,8	6,7	30,1	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	43,7	6,7	30,0	59
III	151—153	57,3	5,4	19,4	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	57,5	5,3	19,5	45
IV	166	41,2	6,0	31,7	C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₂	41,3	5,9	31,9	47
V	139—140	34,6	4,7	30,4	C ₆ H ₈ N ₄ O ₂	34,8	4,6	30,5	53
VI	172	29,2	4,2	25,6	C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₃	29,0	4,2	25,4	59
VII	147	52,3	4,7	21,9	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃	52,2	4,8	22,0	53
VIII	137—138	46,5	7,0	26,6	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₂	46,8	7,1	26,7	74
IX	154—156	48,1	7,0	28,2	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	48,2	7,0	28,2	68
X	—	61,6	6,2	18,3	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	61,8	6,4	18,0	69
XI	170—173	41,5	5,3	20,6	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₄	41,7	5,3	20,5	55
XII	94—96	45,8	6,1	17,6	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃	45,5	6,3	17,7	54
XIII	158—159	48,3	6,5	18,2	C ₈ H ₁₂ N ₃ O ₄	48,1	6,5	18,3	52
XIV	144—145	36,0	4,0	28,0	C ₆ H ₈ N ₄ O ₄	36,1	4,0	27,9	30
XVA	72—73	—	—	—	—	—	—	—	—
XVB	76—77	59,0	4,4	20,4	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂	59,0	4,4	20,4	44
XVI	91—93	42,3	4,8	33,3	C ₆ H ₉ N ₄ O ₂	42,4	4,7	33,2	46
XVII	—	46,1	5,8	25,8	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	46,3	5,8	26,9	58
XVIII	56—58	48,5	6,1	28,6	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₂	48,9	6,1	28,7	50
XIX	98—99	62,4	5,6	18,3	C ₁₂ H ₁₂ N ₃ O ₂	62,3	5,6	18,1	51
XX	—	42,3	4,9	29,6	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	42,6	5,0	29,7	42
XXI	109—110	58,1	5,3	20,2	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	58,5	5,4	20,5	78
XXII	97—99	45,8	6,1	17,5	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃	45,6	6,3	17,7	80
XXIIIА, Б	205—206 209—210	48,6	6,9	28,4	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	48,4	7,7	28,2	80



$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H};$
 $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H};$
 $\text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2=\text{H};$
 $\text{H}, \text{R}^3=\text{CH}_3;$
 $\text{R}^1=\text{COOC}_2\text{H}_5.$

образуются
с азириди-
ном азота
итная реак-
4-диацетил-
а с изопро-
образуются

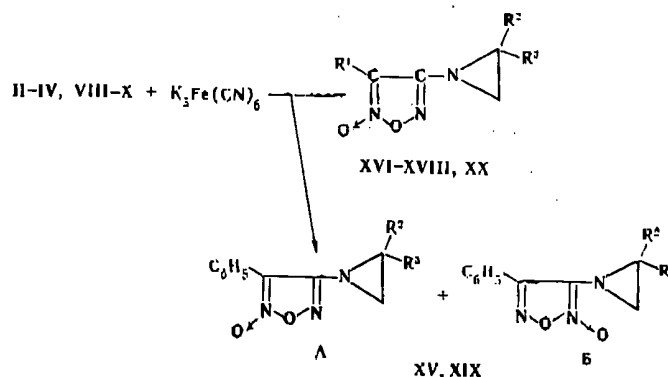
Org. Sint.

Таблица 3
Спектральные характеристики азиридинофуроксанов XV—XX

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}			Спектр ПМР, δ , м. д.			
	азиридин	фуроксан	азиридин (δ)	азиридин	CH_3 в азиридине	CH_2	Ph
XVA, Б	3060	1600	1230	2,41	—	—	7,47—8,18
XVI	3100	1620	1230	2,63	—	—	—
XVII	3080	1620	1230	2,21 (CH_2)	1,38	2,16	—
				2,52 (CH)			
XVIII	3100	1600	1230	2,18 (CH_2)	1,39	—	—
				2,56 (CH)			
XIX	3080	1600	1230	2,44	1,14	—	7,46—8,13
XX	3020	1630	1230	2,43	—	2,14	—

Нами установлено, что азиридинодиоксиды сохраняют *анти*-конфигурацию исходных глиоксидов (при обработке азиридинодиоксидов I—X, XIII азотнокислым никелем наблюдалось образование комплексов красного цвета).

При изучении дальнейших превращений, обусловленных наличием оксимных групп и азиридинового цикла, нами исследовались превращения азиридинодиоксидов под действием окислителя феррицианида калия в водном растворе аммиака или щелочи при комнатной температуре. В качестве конечных продуктов были выделены соответствующие азиридинофуроксаны XV—XIX (табл. 1, 3). ИК спектры соединений XV—XIX имеют характерные полосы в области 1630, 900 см^{-1} (фуроксан) и 1230, 3020—3100 см^{-1} (азиридин). В спектрах ПМР азиридинофуроксанов наблюдается сигнал протонов азиридинового кольца в области δ 2,18—2,67 м. д. В слабых полях отсутствуют сигналы протонов групп OH (табл. 2, 4).



XV $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; XVI $\text{R}^1=\text{азиридино}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; XVII $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{H}$; XVIII $\text{R}^1=2\text{-метилазиридино}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{H}$; XIX $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{CH}_3$; XX $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$

Окисление *анти*-1-фенил-2-азидинодиоксидов приводит к образованию смеси двух изомеров фуроксанов А и Б в соотношении 3:1. Изомер Б, являясь термодинамически неустойчивым, при кипячении в толуоле количественно изомеризуется в изомер А. С целью установления строения полученных изомеров и установления влияния конфигурации исходного азиридинодиоксида на стереоспецифичность протекания реакции окисления нами было изучено окисление *амфи*-1-фенил-2-азидинодиоксида [3] феррицианидом калия. Согласно работе [3], при окислении этого изомера ожидалось образование изомера XVB, однако, как следует из

Ph
7,47—8,18
—
—
7,46—8,13

конфигу-
ров I—X,
зов крас-

ичием ок-
ращения
калия в
ре. В ка-
придино-
XV—XIX
) и 1230,
анов наб-
д 2,18—
рупп OH

=N; XVIII
2=R²=H

образова-
1. Изомер
з толуоле
ия строе-
ни исход-
реакции
иннодиок-
нии этого
ледует из

Таблица 4

Спектры ЯМР ¹³C изомеров
азиридинофуроксанов

Соеди- нение	δ _c			
	фуроксана			азиридина
	C—Ph	C—N	C—CH ₃	CH ₂
XVA	111,3	162,9	—	28,9
XVB	152,7	122,9	—	29,7
XX	—	162,6	108,4	29,6

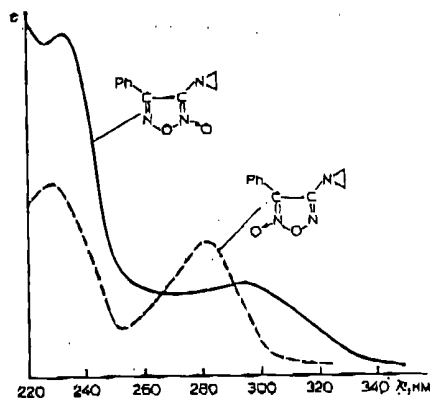
результатов наших исследований, образуется смесь изомеров XVA и XVB, как и при окислении *анти*-азиридинодиоксида III. Следовательно, образование изомеров фуроксана в данном случае не зависит от конфигурации окисляемого азиридинодиоксида. Наличие смеси изомеров можно объяснить, вероятно, достаточно близкими скоростями реакции образования азиридинофуроксанов XVA и XVB.

С помощью препаративной ТСХ смесь изомеров XVA и XVB была разделена на индивидуальные изомеры. В электронном спектре более устойчивого изомера (рисунок) наблюдается максимум поглощения в области 282 нм. Сравнение с УФ спектрами изомеров аминифенилфуроксанов [3] позволило предположить, что этому изомеру соответствует структура XVA. Изомер XVB имеет более длинноволновое поглощение λ_{max} 295 нм.

Спектры ЯМР ¹³C фуроксанов XVA, XVB подтверждают истинность конфигурации данных изомеров. Известно, что [4—6] сигнал атома углерода в фуроксанах, связанный с N-окисной группой, смещен в сильное поле по отношению к сигналу второго атома углерода фуроксанового кольца на 40 м.д. При сравнении химических сдвигов атомов углерода связанных с одинаковыми заместителями соединений XVA и XVB это смещение оказывается примерно такой же величины (40 м.д.).

При окислении *анти*-1-метил-2-азиридинодиоксида образовывался только один изомер метилазиридинофуроксана, который при нагревании в толуоле не подвергался изомеризации. Эти выводы следуют из анализа спектров ЯМР ¹³C, УФ и данных ТСХ. Анализ спектров ЯМР ¹³C продукта реакции и сравнение величин химических сдвигов со спектральными данными 3-фенил-4-азиридинофуроксана (XVA) показывают, что данное соединение имеет структуру XX; это же подтверждает и сравнение их электронных спектров (для XX λ_{max} 252 нм).

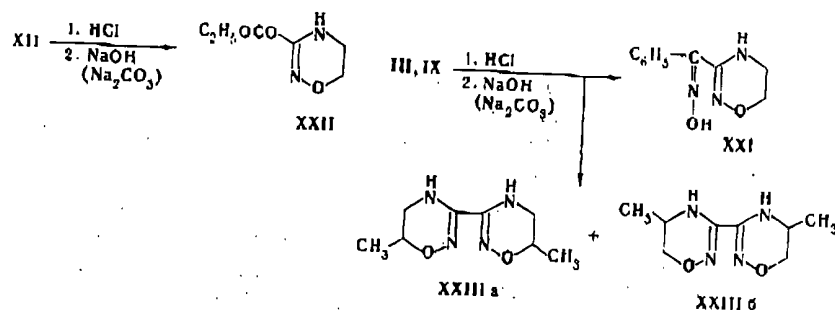
С целью выяснения влияния фуроксанового кольца на высоту барьера инверсии атома азиридинов были определены барьеры инверсии атома азота термодинамически устойчивого изомера 3-фенил-4-азиридинофуроксана (XVA) и 3-фенил-4-(2,2-диметилазиридино)фуроксана (XIX). Температура коалесценции сигналов протонов азиридинового кольца для XVA равна -32°, Δν=13,8 Гц, энергия активации ΔG^{*}_c=12,4 ккал/моль. В случае 2,2-дизамещенного азиридина XIX T_c=-38°, Δν=13,4 Гц и ΔG^{*}_c=12,0 ккал/моль. Следовательно, в молекуле азиридинофуроксанов пирамида атома азота при комнатной температуре не является стабильной. Влияние фуроксанового кольца на пирамидальную устойчивость атома азота в азиридинофуроксанах сравнимо с влиянием фенильного кольца (ΔG^{*}_c=11,9 ккал/моль), которое повышает скорость инверсии атома азота благодаря делокализации его свободной электронной пары ароматическим кольцом.



УФ спектры 3-фенил-4-азиридинофуроксана (XVA) и 4-фенил-3-азиридинофуроксана (XVB).

Наличие азиридинового фрагмента в азиридинодиоксисовых системах предполагает возможность их превращений, связанных с реакциями расширения трехчленного цикла. С целью изучения свойств азиридинодиоксисов нами была исследована возможность превращения некоторых азиридинодиоксисов в производные 1,2,4-оксадиазина. Во всех случаях при действии минеральной кислоты на азиридинодиоксисы с последующим добавлением щелочного агента образуются соответствующие 1,2,4-оксадиазины. Реакция идет через раскрытие азиридинового цикла с последующим замыканием оксадиазинового кольца [7]. В ИК спектрах 1,2,4-оксадиазинов наблюдается полоса 3300 см^{-1} (νNH) и отсутствует характерная для азиридинов полоса $\delta\ 1230$ и $\nu\ 3060\text{--}3080\text{ см}^{-1}$.

В спектрах ПМР соединений XIX—XXI отсутствуют сигналы протонов азиридинового кольца в области $\delta\ 1,85\text{--}2,18$ м. д. и сигналы, характеризующие оксимную группу в области $\delta\ 10,5\text{--}11,18$ м. д.



В случае 1,2-бис(2-метилазиридино)глиоксима IX образуются бис-1,2,4-оксадиазины XXIIIa и XXIIIб. Спектры ЯМР ^1H продукта реакции соответствуют двум наборам слиновых систем A_3MXU . При повторной перекристаллизации соотношение компонентов в спектрах меняется. Следовательно, это два самостоятельных изомера. Многократной перекристаллизацией (из бензола) удалось их разделить. Параметры спектров ЯМР ^1H для изомеров приведены в табл. 5.

Таблица 5
Спектры ЯМР ^1H изомеров бис-1,2,4-оксадиазинов в CDCl_3

Изомеры	δ , м. д.					J, Гц			
	CH_3	NH	H_M	H_X	H_Y	$\text{CH}_3\text{--H}_M$	MX	MY	XU
XXIIIa ^a	1,29	5,7	3,69	3,12	3,35	6,1	8,2	2,8	-11,2
XXIIIб ^b	1,17	5,6	3,39	3,39	3,96	6,1	6,5	2,9	-9,7

^a $^3J_{\text{NH--H}_X} = 1,1$ Гц, $^2J_{\text{NH--H}_Y} = 2,5$ Гц. ^b $^3J_{\text{NH--H}_M} = 1,9$ Гц.

На основании того факта, что в тщательно очищенных образцах в изомере XXIIIa наблюдаются КССВ между NH и H_XH_Y , а в XXIIIб — между NH и H_M , можно предположить, что изомеры различаются расположением группы CH_3 в цикле — в XXIIIa последняя расположена рядом с атомом кислорода (положение 6), а в XXIIIб — рядом с атомом азота (положение 5). Такая интерпретация объясняет также меньшую величину J_{XY} в XXIIIб по сравнению с XXIIIa. Спектры ЯМР ^{13}C , снятые с неполной развязкой от протонов, подтверждают такую интерпретацию (см. экспериментальную часть).

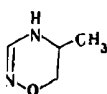
Таким образом, при взаимодействии 1,2-бис(2-метилазиридино)глиоксима с минеральной кислотой, азиридиновый цикл практически одина-

овых систе-
реакциими
азиридино-
я некоторых
сх случаях
с последую-
ющие 1,2,4-
цикла с по-
К спектрах
отсутствует

налы прото-
алы, харак-



15



16

зуются бис-
кта реакции
и повторной
няется. Сле-
ий перекрис-
ы спектров

Таблица 5

μ	MY	XY
	2,8	-11,2
	2,9	-9,7

азцах в изо-
з XXIIIб —
ются распо-
жена рядом
гом азота
ьшую вели-
C, снятые с
ерпретацию

дино) глиок-
ески одина-

ково раскрывается по обеим связям N—C. Идентичность сигналов от обоих колец в соединениях XXIIIa, б в спектрах ЯМР свидетельствует, что возможный смешанный изомер в реакции не образуется.

Сильное различие КССВ между протонами H_M и H_X, H_Y в XXIIIa, б (табл. 5) указывает на неплоское строение цикла с преимущественной псевдоэкваториальной ориентацией группы CH₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры сняты на спектрофотометре Specord UV-vis в гексане, ИК спектры — на приборе Specord 75-IR в нуйоле, спектры ПМР — на спектрометре Perkin—Elmer R12B (внутренний стандарт TMC) в DMSO-D₆, CDCl₃. Спектры ЯМР ¹³C сняты на приборе WH-90 Bruker в DMSO-D₆, CDCl₃ при частоте 22,63 МГц. Контроль состава реакционных смесей и чистоты продуктов осуществляется методом ТСХ на пластинках Silufol.

Характеристики полученных соединений приведены в табл. 2—4.

1,2-Бис(2-метилазиридино)глиоксим (IX). К раствору 7,4 г (0,13 моль) 2-метилазиридина и 13,1 г (0,13 моль) триэтиламина в 100 мл эфира прикапывают при 0—5° и перемешивании раствор 7,9 г (0,05 моль) дихлорглиоксима в 100 мл эфира. Выдерживают при этой температуре 1 ч. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают и продукт реакции перекристаллизовывают из этилацетата.

Аналогично получен азиридиноглиоксим IV.

1-Фенил-2-азиридиноглиоксим (III). К эфирному раствору 0,78 мл (0,014 моль) этиленмина прикапывают 2,4 г (0,012 моль) α-хлор-2-фенилглиоксима в эфире. Выдерживают при этой температуре 30 мин и затем при комнатной 1 ч—1 ч 30 мин. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают и продукт реакции промывают водой.

Аналогичным образом были получены азиридиноглиоксими I, II, V, VIII, X. В случае соединений XI и XII в качестве исходного оксима использовался хлорангидрид этоксикарбонилглиоксимовой кислоты.

1-Метил-2-(2-карбамоилазиридино)глиоксим (VI). К раствору 1,52 г (0,015 моль) триэтиламина и 0,86 г (0,01 моль) амида азиридинкарбоновой кислоты в смеси 100 мл метанола и 20 мл диэтилового эфира при температуре от -2 до +2° прикапывают эфирный раствор 1,37 г (0,01 моль) 1-метил-2-хлорглиоксима. Выдерживают 1 ч при этой температуре. Осадок отфильтровывают, упаривают фильтрат, остаток промывают ацетоном и ацетоновый раствор упаривают. Продукт разделяют с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем (хлороформ—диизопропиловый эфир, 4:1). Получают соединение VI (табл. 2) и диоксим XIV в виде масла, которое закристаллизовывается при добавлении толуола (2:1). ИК спектр: 1629 (фуроксан), 933 (N—O), 1650 см⁻¹ (C=N). Спектр ПМР: δ 1,87 (3H, с, CH₃), 12,09 (1H, с, OH), 12,31 (1H, с, OH), 2,09 м. д. (3H, с, CH₃).

Аналогичным образом получают глиоксими VII и XIII.

Окисление анти-фенилазиридиноглиоксима (III). К раствору 2,05 г (0,01 моль) азиридиноглиоксима III в 16,4 мл 10% водного аммиака и 16 мл воды при 15° прикапывают раствор 14 г феррицианида калия в 50 мл воды. Выдерживают 3 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта и воды. Продукт, представляющий собой смесь изомеров XVa и XVб, разделяют с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем (хлороформ—диизопропиловый эфир—этиловый спирт, 3:1:0,2). Получают 0,66 г XVa и 0,22 г XVб.

Подобную смесь давало окисление амфи-1-фенил-2-азиридиноглиоксима.

Аналогичным образом получены азиридинофуроксаны XV—XVIII, XX.

3-Этоксикарбонил-1,2,4-оксадиазин (XXII). К раствору 0,79 г (0,005 моль) оксима XII в 100 мл ацетона прикапывают при перемешивании 2 мл соляной кислоты в 5 мл ацетона при 0—5° в течение 0,5 ч. Оставляют на 24 ч при комнатной температуре. Упаривают ацетон, добавляют воду и нейтрализуют раствор содой или щелочью. Экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат безводным сернокислым натрием и упаривают. Получают 0,8 г соединения XXII.

Аналогичным образом получают оксадиазины XXI и XXIII. Бис-1,2,4-оксадиазин XXIII выделяют из смеси с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем (гексан—эфир, 1:3). Оксадиазин XXI — ИК спектр: 1620 (C=N), 1645 (C=N—OH), 3350 см⁻¹ (NH); спектр ПМР, δ: 3,59 (т, 2Н, CH₂O), 3,38 (т, 2Н, CH₂), 7,42 (м, 5Н, C₆H₆), 11,73 м. д. (с, 1Н, N—OH). Оксадиазин XXII — ИК спектр: 1610 (C=N), 3350 см⁻¹ (NH); спектр ПМР, δ: 1,25 (т, 3Н, CH₃), 4,11 (кв, 2Н, CH₂), 3,22 (т, 2Н, CH₂), 3,58 м. д. (т, 2Н, CH₂O). Оксадиазин XXIIIa, б — ИК спектр: 1620 см⁻¹ (C=N). XXIIIa — спектр ЯМР ¹³C, δ: 144,9* (с, C=N), 69,4 (д, O—C), 44,1 (т, CH), 17,9 м. д. (кв, CH₃); XXIIIб — спектр ЯМР ¹³C, δ: 144,7 (с, C=N), 68,2 (т, O—C), 44,9 (д, CH), 16,9 м. д. (кв, CH₃).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grundmann Ch., Grünanger P. The Nitrile Oxides. Berlin, Springer Verlag, 1971.
2. Walstra P., Trompen W., Hackmann J. Rec. trav. chim., 1968, vol. 87, p. 452.
3. Gagneux R., Meier R. Helv. Chim. Acta., 1970, vol. 53, p. 219.
4. Anet F. A., Yavari J. Org. Magn. Reson., 1976, vol. 8, p. 158.
5. Stefaniak L., Wilanowski M., Webb G. A. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1978, vol. 26, p. 281.
6. Bird C. W. Tetrah. Lett., 1976, N 9, p. 1703.
7. Rajagopalan P., Talatu C. N. J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 50.
8. Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К. Оксимы. М.: Наука, 1977.
9. Липиньш Э. Э., Еремеев А. В., Тихомиров Д. А., Элькинсон Р. С. ХГС, 1978, № 3, с. 338.

Институт органического синтеза
АН Латвийской ССР, Рига 226006

Поступило 19 V 1980
После переработки 17 VII 1981

④ Kul'nexich, V.G.
④ Baum, E.
④ Goldovskaya, T.E.

* Мультиплетность указана в условиях офф-резонанса.

④ Krasnodar. Politekh. Inst.
④ Krasnodar
④ SU ④ 350006

УД.

не
ал.
[3].
за
гр.

Щ:

О
т
р
с
в
в
р
о
д

М
л